Mischung bestehend aus einem UV-A- und einem UV-B-Filter

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung bestehend aus einem UV-A-Filter der Formel I und einem UV-B-Filter der Formel II.

Die Verwendung aminosubstituierter Hydroxybenzophenone als photostabile UV-Filter in kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen wurde erstmals in der EP 1 046 391 A2 beschrieben.

Kosmetische Zubereitungen enthaltend Mischungen von aminosubstituierten Hydroxybenzophenonen mit im UV-A-, im UV-B-Bereich und über beide Bereiche absorbierende Verbindungen sind u.a. beschrieben in EP 1 133 980 A2, EP 1 240 984 A2, EP 1 291 009 sowie in WO 03/039507.

Ein für Sonnenschutzmittel bevorzugt verwendetes aminosubstituiertes Hydroxybenzophenon ist die eingangs erwähnte Verbindung der Formel I, die unter der Handelsbezeichnung Uvinul⁰ A Plus von der Fa. BASF hergestellt und vermarktet wird.

Die Herstellung und Aufreinigung von Uvinul[®] A Plus, beschrieben in DE-A-10221805, erfolgt dabei u.a. durch Behandlung mit einem Adsorbens und einer anschließenden destillativen Abtrennung des Lösungsmittels. Das so erhaltene Endprodukt kann dabei nach der Destillation als Schmelze verpackt werden.

Dabei kann es passieren, dass der Ester während der Lagerung aus der Schmelze auskristallisiert und das Produkt nur durch wiederholtes Aufschmelzen aus dem Gebinde entnommen werden kann. Für viele Hersteller kosmetischer Zubereitungen, die nicht über die notwendigen Apparaturen zum Aufschmelzen fester Substanzen verfügen, ergeben sich daraus erhebliche anwendungstechnische Probleme.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Uvinul® A Plus in einer Form bereitzustellen, mit der ein unerwünschtes Auskristallisieren dieses UV-A-Filters aus seiner Schmelze verhindert wird.

10

15

20

25

30

(111

5

10

15

20

30

35

Diese Aufgabe wurde gelöst durch das Bereitstellen einer Mischung bestehend aus einem UV-A-Filter der Formel I und einem UV-B-Filter der Formel II.

p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester der Formel II stellt ein farbloses Öl dar und gehört mit zu den am häufigsten verwendeten UV-B-Filtern in kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen. Unter dem Namen Uvinul[®] MC 80 ist Verbindung II von Fa. BASF erhältlich.

Die erfindungsgemäße Mischung bietet für den Hersteller von Lichtschutzmittelzubereitungen den Vorteil, dass ein unerwünschtes Auskristallisieren von Uvinul[®]
A Plus, insbesondere in den Verpackungsgebinden verhindert wird und die damit
verbundenen Probleme beim Entleeren dieser Gebinde nicht mehr auftreten. Somit
ist es nicht mehr notwendig, Uvinul[®] A Plus haltige Gebinde, beispielsweise Flaschen
oder Container bei Temperaturen > 20°C zu lagern.

Ferner stellt die erfindungsgemäße Mischung einen photostabilen Breitbandfilter dar, der es ermöglicht, sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlen zu absorbieren.

Eine bevorzugte Ausführungsform der oben genannten Mischung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 30 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-% des UV-A-Filters I und 70 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65 bis 55 Gew.-% des UV-B-Filters II besteht.

25 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Mischung zeichnet sich dadurch aus, dass sie in flüssiger Form mit einem ausgezeichneten Fließverhalten vorliegt.

Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Mischungen liegen im Bereich von 100 bis 800 mPa*s, bevorzugt im Bereich von 200 bis 600 mPa*s, besonders bevorzugt von 300 bis 500 mPa*s.

Die Herstellung dieses Gemisches erfolgt in an sich bekannter Weise durch einfaches Vermischen der Verbindungen I und II, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Einzelkomponenten nicht von Bedeutung ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer Mischung, definiert gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut und menschlicher Haare gegen UV-Strahlung.

5

10

15

Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wässriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl–in–Wasser– und Wasser–in–Öl–Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

Als Emulsionen kommen u.a. auch O/W-Makroemulsionen, O/W-Mikroemulsionen W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen mit in dispergierter Form vorliegenden aminosubstituierten Hydroxybenzophenonen der Formel I in Frage, wobei die Emulsionen durch Phaseninversionstechnologie, gemäß DE-A-197 26 121 erhältlich sind.

Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungs-20 mittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydro-25 philen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen. Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, 30 Monoglyceride und Fettsäuren, Polycrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der 35 Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und 40

zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkoimmission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.—%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. So können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

10

40

5

Vorteilhafterweise werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und 15 deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thiorodoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl-, und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, y-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäuure und deren Derivate (Ester, Ether, 20 Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximine, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis umol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), a-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfel-25 säure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Biliburin, Biliverdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. y-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und deren Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherol und Derivate (z.B. Vitamin-E-Acetat, Tocotrienol), Vitamin A und 30 Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroquajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen 35 Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid).

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05

5

10

15

35

bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A und/oder dessen Derivate bzw. Carotinoide das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentration aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.—%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2–Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure–Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wässrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt-bzw. PIT-Emulgierung erfolgen.

Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser–in–Öl–Cremes, Öl–in–Wasser–Cremes und –Lotionen, Aerosol–Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch–wässrige Lotionen.

Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Sub-30 stanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit der erfindungsgemäß zu verwendenden Mischung angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

Nr.	Stoff	CAS-Nr.
		(=Säure)
1	4-Aminobenzoesäure	150-13-0
2	3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131–57–7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-,	27503-81-7
	Natrium- u. Triethanolaminsalze	
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-	90457-82-2
	oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoesäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoesäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure–2-ethylhexylester	118–60–5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617–10–2
11	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon-	4065-45-6
	(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	
12	3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
13	3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
14	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
15	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134–93–7
16	2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
17	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
18	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
20	Menthyl-o-aminobenzoate oder:	134-09-8
	5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	
21	Glyceryl p-aminobenzoat oder:	136-44-7
	4-Aminobenzoesäure-1-glyceryl-ester	
22	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131–53–3
23	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641–17–4
24	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
25	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder:	4732-70-1
	3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	
26	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
27	4-tertButyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1

28	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
29	2,2'-Methylen-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)phenol]	103597–45–1
30	2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Na-Salz	180898-37-7
31	2,4-bis-[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	187393-00-6

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können vorteilhafterweise außerdem anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO₂), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe₂O₃), Zirkoniums (ZrO₂), Siliciums (SiO₂), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (Al₂O₃), Cers (z.B. Ce₂O₃), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis TiO₂ und ZnO.

10

15

20

25

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenngleich nicht zwingend, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d.h. dass sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannter Weise, wie in DE-A-33 14 742 beschrieben, mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen sind.

Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Mischungen in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes, Conditioner oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A- und UV-B- Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

30

Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Mischungen kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

f

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung und Verwendung der Mischung näher erläutert.

5 Beispiele

15

20

25

Herstellung

Beispiel 1

Herstellung eines Gemischs aus 40 Gew.-% 2–(4–Diethylamino–2–hydroxybenzoyl)– benzoesäure-n-hexylester und 60 Gew.-% p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester

400 g der nach DE-A-10221805 Beispiel 3 erhaltenen Schmelze von 2–(4–Diethylamino–2–hydroxybenzoyl)–benzoesäure-n-hexylester werden bei Raumtemperatur mit 600 g p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester versetzt und mittels eines mechanischen Rührers homogenisiert. Die Viskosität dieser Mischung betrug bei Raumtemperatur 370 mPa*s (gemessen mit Brookfield Viskosimeter bei 20 UpM).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf 25°C abgekühlt.

Zubereitungen

Beispiel 2 - Zusammensetzung für die Lippenpflege

5 Massengehalt (Gew.-%)

	ad 100	Eucerinum anhydricum
	10,00	Glycerin
	10,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
10	5,00	Mischung aus Beispiel 1
	5,00	Zink Oxid
	4,00	Castoröl
	4,00	Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
	3,00	Glyceryl Stearat SE
15	2,00	Bienenwachs
	2,00	Microkristallines Wachs
	2,00	Quaternium-18 Bentonit
*	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

20 Beispiel 3 - Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

Massengehalt (Gew.-%)

	ad 100	Wasser
25	10,00	Octyl Methoxcinnamat
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	6,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	5,00	Mischung aus Beispiel 1
	5,00	Mineral Öl
30	5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
	5,00	Propylen Glycol
	3,00	Jojoba Öl
	3,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
35	1,00	Dimethicon
	0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,50	Phenoxyethanol
	0,20	EDTA
40		

Beispiel 4 - Fettfreies Gel

Massengehalt (Gew.-%)

5	ad 100	Wasser
	7,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	5,00	Mischung aus Beispiel 1
	5,00	Glycerin
	5,00	PEG-25 PABA
10	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
	0,30	Imidazolidinyl Urea
	0,25	Hydroxyethyl Cellulose
	0,25	Sodium Methylparaben
15	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Fragrance
	0,15	Sodium Propylparaben
	0,10	Sodium Hydroxid

20 Beispiel 5 - Sonnencreme (LSF 20)

Massengehalt (Gew.-%)

	ad 100	Wasser
25	8,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	13,00	Mischung aus Beispiel 1
	6,00	Mineral Öl
	5,00	Zink Oxid
30	5,00	Isopropyl Palmitat
	0,30	Imidazolidinyl Urea
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
35	0,60	Magnesium Stearat
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,25	Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Propylparaben
40		

Beispiel 6 - Sonnencreme wasserfest

Massengehalt (Gew.-%)

5	ad 100	Wasser
	5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Propylene Glycol
	4,00	Isopropyl Palmitat
	4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
10	13,00	Mischung aus Beispiel 1
	4,00	Glycerin
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	Titanium Dioxid, mikronisiert
15	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,50	Dimethicon
	0,70	Magnesium Sulfat
	0,50	Magnesium Stearat
	0,15	Fragrance
20		

Beispiel 7 - Sonnenmilch (LSF 6)

Massengehalt (Gew.-%)

25	ad 100	Wasser
	10,00	Mineral Öl
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Isopropyl Palmitat
	8,00	Mischung aus Beispiel 1
30	3,00	Caprylic/Capric Triglycerid
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	0,70	Magnesium Sulfat
	0,60	Tocopheryl Acetat
35	3,00	Glycerin
	0,25	Methylparaben
	0,15	Propylparaben
	0,05	Tocopherol

Patentansprüche

 Mischung bestehend aus einem UV-A-Filter der Formel I und einem UV-B-Filter der Formel II.

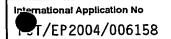
5

- 2. Mischung nach Anspruch 1 bestehend aus 30 bis 70 Gew.-% des UV-A-Filters I und 70 bis 30 Gew.-% des UV-B-Filters II.
- 3. Mischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 in flüssiger Form.

10

Verwendung einer Mischung, definiert gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut und menschlicher Haare gegen UV-Strahlung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/42 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{A61K} \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 63 946 A (BASF AG) 4 July 2002 (2002-07-04) page 2, line 54 - page 3, line 10 page 5, line 52 - line 62 page 6, line 55 - line 56 page 7, line 15 - line 16 examples 2-10,13	1-4
A	DE 957 162 C (THOMAE GMBH DR K) 31 January 1957 (1957-01-31) the whole document	1–4
P,X	DE 102 54 335 A (BEIERSDORF AG) 3 June 2004 (2004-06-03) page 3, paragraph 11 page 8, paragraph 63 - page 9 examples 1,2,4,5	1-4
		<u> </u>

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the international filing date L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 September 2004	21/09/2004
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ruckebusch, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No T/EP2004/006158

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Delayed to delay No
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 102 60 876 A (BEIERSDORF AG) 1 July 2004 (2004-07-01) page 3, paragraph 9 page 6, paragraph 35 examples 1,2,4-6	1-4
,		
·	·	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

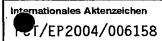
Information on patent family members

International Application No F/EP2004/006158

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication . date
DE 10063946	A	04-07-2002	DE	10063946 /	41	04-07-2002
•			AU	9732901 <i>F</i>	•	11-07-2002
			BR	0106164 <i>F</i>	-	13-08-2002
			CA	2365563 <i>l</i>	41	20-06-2002
			CN	1376457 <i>I</i>	4	30-10-2002
· .			EP	1219287 <i>F</i>	42	03-07-2002
			JP	2002212043 A	A	31-07-2002
·			US	6458342 E	B1	01-10-2002
DE 957162	С	31-01-1957	NONE	- -		
DE 10254335		03-06-2004	DE	10254335 /	41	03-06-2004
			WO	2004045570	A1	03-06-2004
DE 10260876	A	01-07-2004	DE	10260876	 A 1	01-07-2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHÉNBERICHT



a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 A61K7/42 A61K7/06										
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK										
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE									
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K										
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen							
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete \$	Suchbegriffe)							
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		·							
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN									
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.							
х	DE 100 63 946 A (BASF AG) 4. Juli 2002 (2002-07-04)		1-4							
	Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeil Seite 5, Zeile 52 - Zeile 62	le 10								
	Seite 6, Zeile 55 - Zeile 56									
	Seite 7, Zeile 15 - Zeile 16 Beispiele 2-10,13									
A	DE 957 162 C (THOMAE GMBH DR K) 31. Januar 1957 (1957-01-31) das ganze Dokument		1-4							
P,X	DE 102 54 335 A (BEIERSDORF AG) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Seite 3, Absatz 11 Seite 8, Absatz 63 - Seite 9 Beispiele 1,2,4,5		1-4							
		,								
	_	-/ <i></i>								
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie								
"A" Veröffer	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfiedung zugebelieger des Priorites	worden ist und mit der zum Verständnis des der							
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist **E** älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist										
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- schelnen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer schelnen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer										
andere	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeu	lung; die beanspruchte Erfindung							
ausget		werden, wenn die Veröffentlichung mit	einer oder mehreren anderen							
eine B "P" Veröffer	enulzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben	naheliegend ist							
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	herchenberichts							
. 7	. September 2004	21/09/2004								
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter								
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk									
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Ruckebusch, V								

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
T/EP2004/006158

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Ē	DE 102 60 876 A (BEIERSDORF AG) 1. Juli 2004 (2004-07-01) Seite 3, Absatz 9 Seite 6, Absatz 35 Beispiele 1,2,4-6	1-4
		·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlandigen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen FCT/EP2004/006158

	echerchenbericht tes Patentdokume	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		 Datum der Veröffentlichung
DE	10063946	Α	04-07-2002	DE -	10063946		04-07-2002
				AU	9732901 <i>l</i>		11-07-2002
				BR	0106164 /	Α.	13-08-2002
				CA	2365563 /	A1	20-06-2002
				CN	1376457	A [`]	. 30-10-2002
-				EΡ	1219287	A2	03-07-2002
			•	JР	2002212043	A	31-07-2002
				US	6458342 I	B1	01-10-2002
DE	957162	С	31-01-1957	KEINE			
DE	10254335	A	03-06-2004	DE	10254335	 A1	03-06-2004
-				WO	2004045570	A1	03-06-2004
DE	10260876	Α	01-07-2004	DE	10260876	 A1	01-07-2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)